

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059267
(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl. C08L 71/02

(21)Application number : 03-250200 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
(22)Date of filing : 04.09.1991 (72)Inventor : WATABE TAKASHI
YAMAMOTO HIROTSUGU
OZAWA SHIGEYUKI

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a curable composition lowered in viscosity without lowering its flexibility.
CONSTITUTION: 100 pts.wt. polyoxypropylene polymer containing 2.4 hydrolyzable silicon groups on the average per molecular chain and having a molecular weight of 30000 and its polymer is mixed with 30 pts.wt. low-molecular compound containing 0.5 to below 1.5 hydrolyzable silicon groups, having a molecular weight of 2200-3200 and having a main chain comprising a polyether. Because it contains lowly migrating additives, it does not cause staining around the sealed part and does not adversely affect adhesiveness when it is used as a sealing agent or the like.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59267

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl.⁵
C 08 L 71/02

識別記号
LQE

府内整理番号
9167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-250200

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 00000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 山本 博嗣

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】硬化性組成物の柔軟性を低下させることなく、粘度を低下させる。

【構成】分子鎖に平均して2.4個の加水分解性珪素基を有する分子量30000の加水分解性珪素基含有のポリオキシプロピレン系重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5~1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量2200~3200の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を30重量部を含有する。

【効果】移行性の低い添加剤を使用するため、組成物をシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

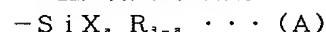
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000~50000の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5~1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300~8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1~200重量部を含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】高分子重合体(I)の主鎖が本質的にポリエーテルである請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】高分子重合体(I)及び低分子化合物(II)の加水分解性珪素基が下記一般式で示される請求項1の室温硬化性組成物。



(式中Rは炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基、Xは加水分解性珪素基、aは1, 2または3を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで末端加水分解性珪素基を有する各種の化合物を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており工業的に有用な方法である。

【0003】このような化合物のうち、特に主鎖がポリエーテルである化合物は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の樹脂としては、特開平3-72527号公報及び特開平3-47825号公報等に記載されている末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂があげられる。このような末端に加水分解性基を有する化合物では、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性が増すが樹脂の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。

【0005】また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなってしまう。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

【0006】そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化バラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0007】

2

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂に対して、その柔軟性を低下させることなく樹脂組成物の粘度を低下させることができ、しかも移行性の非常に低い添加剤を検討した結果本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000~50000の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)及びその重合体100重量部に対し、分子鎖に平均して0.5~1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300~8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1~200重量部を含有する室温硬化性組成物を提供するものである。

【0009】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は分子鎖に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有し、分子量8000~50000の湿分存在下室温で硬化する化合物であり、特に主鎖が本質的にポリエーテルからなることが好ましい。

【0010】本発明の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は末端水酸基のポリエーテルやポリオールとして知られる化合物に適当な方法で末端加水分解性珪素基を導入することによって得られる。

【0011】このような重合体は、例えば特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0012】加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は下記に述べるよう官能基を有するポリエーテル化合物の末端に加水分解性珪素基を導入して製造される。

【0013】ポリエーテル化合物は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。ポリエーテル化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0014】ポリエーテル化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物があげられる。

【0015】特に好ましいポリエーテル化合物はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(1)や(4)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリエーテル化合物も使用できる。

【0016】本発明の加水分解性珪素基としては、湿分

50

で加水分解および架橋反応が起こる珪素基ならばよく、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

【0017】例えば、一般式(A)で表されるシリル基がよい。



【0018】式中Rは炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0019】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基、ハイドライド基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0021】一般式(A)で示されるシリル基のポリエーテル化合物への導入の方法は特には限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0022】(1) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(B)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ)

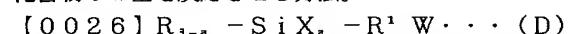
【0023】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基及び官能基を有する化合物をポリエーテル化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】(2) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端に一般式(C)で表される化合物を反応させる方法。



(式中R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1～17の2価炭化水素基。)

【0025】(3) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(D)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



(式中R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カ

ルボキシル基、メルカブト基およびアミノ基(1級または2級)～選ばれた活性水素含有基。)

【0027】(4) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカブト基である一般式(D)で表される珪素化合物のメルカブト基を反応させる方法。

【0028】加水分解性珪素基数は加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)の分子鎖中に平均して1.5～8特に1.6～4であることが好ましい。

10 【0029】本発明の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)として、分子量8000～50000の有機重合体が使用できる。特に、分子量が該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物の伸びが低いものとなり分子量が50000以上の場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。もっとも好ましい分子量は10000～40000である。

【0030】本発明では、上記加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)に対して、分子鎖に平均して0.5～1.5未満の加水分解性珪素基を有し、主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)を非移行性の反応性減粘剤および可塑剤として使用する。

【0031】そのような加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)の製法としては、1官能の開始剤を使用しアルキレンオキシドの開環重合を行いポリエーテルモノオールとし、その後、水酸基を前記(1)～(4)の方法で加水分解性珪素基へ変換する方法などで製造する。

30 【0032】該ポリエーテルモノオールは炭素数1～20の脂肪族、脂環族および芳香族のアルコール、チオアルコール、2級アミン、カルボン酸等を開始剤として、上記公知の方法でアルキレンオキシドを開環重合させて得られる。

【0033】前記(1)や(4)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合アリルアルコールなどの不飽和基を有するモノオールを開始剤として製造したポリエーテルモノオールを用いてもよく、この場合その末端水酸基は塩化ベンゾイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に変換してもよい。

40 【0034】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)における加水分解性基数は分子鎖中に平均して0.5～1.5未満であり、特に0.5～1.2が好ましい。

【0035】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)の分子量としては300～8000未満が好ましい。該化合物の分子量が8000以上の場合は、減粘剤としての効果が低くなるため好ましくない。特に300～6000が好ましい。もっとも好ましい分子量は2000～4000である。

50 【0036】本発明では加水分解性珪素基含有の高分子

重合体(I)100重量部に対して、加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)を1~200重量部使用する。好ましくは1~100重量部、特に1~80重量部が好ましい。

【0037】本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、添加剤さらに必要なならば可塑剤等を含むことができる。

【0038】硬化触媒としては、各種の金属のカルボン酸塩やアセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステート錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛やジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビニアセチルアセトナート等の金属塩、及び有機アミン等があげられる。これらの触媒は単独あるいは併用して使用できる。

【0039】充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸及びカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ひまし油及びシラスバルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維及びフィラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0040】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトルエステル等のグルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化バラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0041】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等があげられる。本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弹性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげるが、これらに限定されるものではない。

【参考例1】2-エチルヘキサノールを開始剤として、特開平3-72527号公報記載の方法で複合金属シアノ化物錯体触媒存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシプロピレンモノオールを製造し、次いで末

端水酸基にアリルクロライドを反応させ不飽和基を導入した後、更にメチルジメトキシシランを反応させて、主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端基として、メチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量3200の添加剤Aを合成した。添加剤Aの粘度は25°Cで620cpsであった。

【0043】【参考例2】2-エチルヘキサノールを開始剤として、複合金属シアノ化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを開環重合し、分子量3000のポリオキシプロピレンモノオールとし、更にこのモノオールに対して等モルのメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートと反応させ、添加剤Bを合成した。添加剤Bの粘度は25°Cで750cpsであった。

【0044】【参考例3】アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを開環重合し、分子量2000の片末端アリルオキシ基含有のポリオキシプロピレンモノオールとし、続いてトリエチルアミン存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイルオキシ基のモノアリル体を得た。次に、常法により、塩化白金酸を触媒として、メチルジメトキシシランと反応させ、アリル基をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して分子量2200の添加剤Cを合成した。添加剤Cの粘度は25°Cで700cpsであった。

【0045】【実施例1~3】グリセリンを開始剤として複合金属シアノ化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロピレントリオールの末端に1分子当たり平均2.4個のメチルジメトキシシリルプロピル基を導入した分子量30000のシリル基含有ポリオキシプロピレンポリエーテル化合物100重量部に対し、添加剤A~Cを30重量部及び硬化触媒としてジブチルスズジラウレート1重量部、添加剤としてフェノール系酸化防止剤1重量部を添加して、均一な混合物とし、硬化前の粘度、硬化後の物性(50%モジュラス、破断強度、伸び)、及び硬化物を溶剤に浸した時の重量変化(重量減少率)を測定した。

【0046】【比較例4~5】実施例1~3で添加剤A~Cの代わりに、添加剤を含まないもの及び添加剤として、ジオクチルフタレート(DOP)を含むものについて、実施例1~3と同様の検討を行った。得られた結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

| | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加剤 | A | B | C | なし | DOP |
| 粘度(cps, 25°C) | 25000 | 27000 | 26500 | 37000 | 24000 |
| モジュラス(kg/cm²) ^{#1} | 0.78 | 0.81 | 0.84 | 1.50 | 0.75 |
| 破断強度(kg/cm²) ^{#1} | 4.2 | 4.5 | 4.8 | 6.2 | 4.8 |
| 伸び(%) ^{#1} | 580 | 560 | 520 | 400 | 620 |
| 重量減少率(%) ^{#2} | 8 | 10 | 10 | 6 | 28 |

1 : 2 mm厚シート物性 (JIS 3号ダンベル)
 # 2 : 硬化物 10 g をテトラヒドロフラン 100 cm³ に 25°C
 で 24 時間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、減圧下で
 乾燥した時の試験前の重量と比較した重量減少率を示す。

【0048】

【発明の効果】本発明により、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の樹脂に対して、その柔軟性を低下させることなく樹脂組成物の粘度を低下させることができる。

しかも本発明で使用する添加剤は移行性が非常に低いため、本発明の組成物をシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)8月24日

【公開番号】特開平5-59267

【公開日】平成5年(1993)3月9日

【年通号数】公開特許公報5-593

【出願番号】特願平3-250200

【国際特許分類第6版】

C08L 71/02 LQE

【F I】

C08L 71/02 LQE

【手続補正書】

【提出日】平成10年8月27日

【手続補正】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000以上50000以下の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)およびその重合体100重量部に対し、分子中に平均して0.5以上1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300以上8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)1~200重量部を含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】高分子重合体(I)の主鎖が本質的にポリエーテルである請求項1に記載の室温硬化性組成物。

【請求項3】高分子重合体(I)および低分子化合物(II)の加水分解性珪素基が下記一般式(A)で表される請求項1または2に記載の室温硬化性組成物。 $-S_iX_aR_{3-a}\cdots(A)$ (式中Rは炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは加水分解性珪素基、aは1、2または3を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまで末端に加水分解性珪素基を有する各種の化合物を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており工業的に有用な方法である。

【0003】このような化合物のうち、特に主鎖がポリエーテルである化合物は、室温で液状であり、かつ硬化

物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合好ましい特性を備えている。

【0004】そのような湿分硬化性の化合物としては、特開平3-72527号公報および特開平3-47825号公報等に記載されている末端に加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物が挙げられる。このような末端に加水分解性珪素基を有する化合物では、一般にその分子量が大きい程、硬化物の柔軟性が増すが化合物の粘度は高いものとなり、作業性が著しく悪くなる。

【0005】また、そのような化合物の分子量が小さいと粘度は低くなるが、硬化物は柔軟性に劣ったものとなる。これまで、硬化物の柔軟性を保ったまま低粘度とするためには各種の可塑剤が用いられてきた。

【0006】そのような可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、塩素化パラフィン等が使用されている。しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるためシーリング材等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物に対して、その柔軟性を低下させることなく、化合物を含む組成物の粘度を低下させることができ、しかも移行性の非常に低い添加剤を検討した結果本発明に至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、分子中に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有する分子量8000以上50000以下の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)およびその重合体100重量部に対し、分子中に平均して0.5以上1.5未満の加水分解性珪素基を有する分子量300以上8000未満の主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(II)1~200重量部を含有する室温硬化性組成物を提供するものである。

【0009】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は分子中に平均して1.5以上の加水分解性珪素基を有し、分子量8000~50000の湿分存在下室温で硬化する化合物であり、特に主鎖が本質的にポリエーテルからなることが好ましい。

【0010】本発明の加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は末端水酸基のポリエーテルやその他ポリオールとして知られる化合物に適当な方法で末端に加水分解性珪素基を導入することによって得られる。

【0011】このような重合体は、例えば特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0012】加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)は以下に述べるよう官能基を有するポリエーテル化合物の末端に加水分解性珪素基を導入して製造される。

【0013】ポリエーテル化合物は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒など触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。ポリエーテル化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0014】ポリエーテル化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。

【0015】特に好ましいポリエーテル化合物はポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(1)や(4)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリエーテル化合物も使用できる。

【0016】本発明における加水分解性珪素基としては、湿分で加水分解および架橋反応が起こる珪素基であればよく、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

【0017】例えば、一般式(A)で表される珪素基がよい。

$-SiX_aR_{3-a}\dots$ (A)

【0018】式中Rは炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0019】Xは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシリオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、プロペニルオキシ基等が例示できる。aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0021】一般式(A)で表される珪素基のポリエーテル化合物への導入の方法は特には限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0022】(1) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(B)で表される水素化珪素化合物を反応させる方法。

$HSiX_aR_{3-a}\dots$ (B)

(式中R、X、aは前記に同じ)

【0023】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリエーテル化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】(2) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端に一般式(C)で表される化合物を反応させる方法。

$R_{3-a}-SiX_a-R^1NCO\dots$ (C)

(式中R、X、aは前記に同じ。R¹は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0025】(3) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にトリエンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(D)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

$R_{3-a}-SiX_a-R^1W\dots$ (D)

(式中R、R¹、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0027】(4) 官能基を有するポリエーテル化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(D)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0028】加水分解性珪素基数は加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)の分子中に平均して1.5~8特に1.6~4であることが好ましい。

【0029】本発明における加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)として、分子量8000以上50000以下の有機重合体が使用される。特に、分子量が該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物の伸びが低いものとなり分子量が50000超の場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。最も好ましい分子量

は10000以上40000以下である。

【0030】本発明では、上記加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)に対して、分子中に平均して0.5～1.5未満の加水分解性珪素基を有し、主鎖がポリエーテルである加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)を非移行性の反応性減粘剤および可塑剤として使用する。

【0031】そのような加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)の製法としては、1官能の開始剤を使用しアルキレンオキシドの開環重合を行いポリエーテルモノオールとし、その後、水酸基を前記(1)～(4)の方法で加水分解性珪素基へ変換する方法などで製造する。

【0032】該ポリエーテルモノオールは炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族のアルコール、チオアルコール、2級アミン、カルボン酸等を開始剤として、上記公知の方法でアルキレンオキシドを開環重合させて得られる。

【0033】前記(1)や(4)の方法で加水分解性珪素基を導入する場合、アリルアルコールなどの不飽和基を有するモノオールを開始剤として製造したポリエーテルモノオールを用いてもよく、この場合その末端水酸基は塩化ベンゾイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に変換してもよい。

【0034】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)における加水分解性基數は分子中に平均して0.5以上1.5未満であり、特に0.5以上1.2以下が好ましい。

【0035】本発明で使用する加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)の分子量としては300以上800未満が好ましい。該化合物の分子量が800以上の場合、減粘剤としての効果が低くなるため好ましくない。特に300以上6000以下が好ましい。最も好ましい分子量は2000以上4000以下である。

【0036】本発明では加水分解性珪素基含有の高分子重合体(I)100重量部に対して、加水分解性珪素基含有の低分子化合物(I-I)を1～200重量部使用する。好ましくは1～100重量部、特に好ましくは1～80重量部である。

【0037】本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、添加剤さらに必要ならば可塑剤等を含むことができる。

【0038】硬化触媒としては、各種の金属のカルボン酸塩、アセチルアセトナート錯体、アセト酢酸エステレート錯体、各種の酸および塩基物質が使用できる。具体的には、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛、ジアルキルスズジカルボン酸塩、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等の金属塩、有機アミン等が挙げられる。これらの触媒は単独または併用して使用できる。

【0039】充填剤としては、フュームシリカ、沈降

性シリカ、無水珪酸、含水珪酸、カーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ペントナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ひまし油、シラスバルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維、フィラメントのような纖維状充填剤が使用できる。

【0040】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペニタエリスリトールエステル等のグルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクリレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0041】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弹性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0042】

【実施例】以下に本発明の参考例(例1～3)、実施例(例4～6)、比較例(例7～8)を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【例1】2-エチルヘキサノールを開始剤として、特開平3-72527号公報記載の方法で複合金属シアン化物錯体触媒存在下にプロピレンオキシドを反応させてポリオキシプロピレンモノオールを製造し、次いで末端水酸基に塩化アリルを反応させ不飽和基を導入した後、更にメチルジメトキシシランを反応させて、主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端基としてメチルジメトキシシリルプロピル基を有する分子量3200の添加剤Aを合成した。添加剤Aの粘度は25℃で620cPであった。

【0043】【例2】2-エチルヘキサノールを開始剤として、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを開環重合し、分子量3000のポリオキシプロピレンモノオールとし、更にこのモノオールに対して等モルのメチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートと反応させ、添加剤Bを合成した。添加剤Bの粘度は25℃で750cPであった。

【0044】【例3】アリルアルコールを開始剤として、プロピレンオキシドを開環重合し、分子量2000の片末端アリルオキシ基含有のポリオキシプロピレンモノオールとし、続いてトリエチルアミン存在下、水酸基と等モルの塩化ベンゾイルと反応させた。反応混合物を5倍量のヘキサンで希釈し水洗してトリエチルアミン塩酸塩を除き、ヘキサンを留去して一方の末端がベンゾイ

ルオキシ基で、他方の末端がアリル基である化合物を得た。次に、常法により、塩化白金酸を触媒として、メチルジメトキシシランと反応させ、アリル基をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して分子量2200の添加剤Cを合成した。添加剤Cの粘度は25°Cで700cPであった。

【0045】[例4~6] グリセリンを開始剤とし複合金属シアン化物錯体触媒の存在下プロピレンオキシドを反応させて得られたポリオキシプロビレントリオールの末端に1分子当たり平均2.4個のメチルジメトキシシリルプロピル基を導入した分子量30000の珪素基含有ポリオキシプロビレンポリエーテル化合物100重量部に対し、添加剤A~C各々を30重量部および硬化触媒*

*としてジブチルスズジラウレート1重量部、添加剤としてフェノール系酸化防止剤1重量部を添加して、均一な混合物とし、硬化前の粘度、硬化後の物性(50%モジュラス、破断強度、伸び)、および硬化物を溶剤に浸した時の重量変化(重量減少率)を測定した。

【0046】[例7~8] 例4~6で添加剤A~Cの代わりに、添加剤を含まないもの、および添加剤としてジオクチルフタレート(DOP)を含むものについて、例4~6と同様の検討を行った。得られた結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

| | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加剤 | A | B | C | なし | DOP |
| 粘度(cP, 25°C) | 25000 | 27000 | 26500 | 37000 | 24000 |
| モジュラス(kg/cm²) ^{#1} | 0.78 | 0.81 | 0.84 | 1.50 | 0.75 |
| 破断強度(kg/cm²) ^{#1} | 4.2 | 4.5 | 4.8 | 6.2 | 4.8 |
| 伸び(%) ^{#1} | 580 | 560 | 520 | 400 | 620 |
| 重量減少率(%) ^{#2} | 8 | 10 | 10 | 6 | 28 |

#1 : 2mm厚シート物性 (JIS 3号ダンベル)
#2 : 硬化物10gをテトラヒドロフラン100cm³に25°Cで24時間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、減圧下で乾燥した時の重量と試験前の重量とを比較したときの重量減少率を示す。

【0048】

【発明の効果】本発明により、加水分解性珪素基を有する湿分硬化性の化合物に対して、その柔軟性を低下させることなく、化合物を含む組成物の粘度を低下させるこ

とができる。しかも本発明で使用する添加剤は移行性が非常に低いため、本発明の組成物をシーリング剤等に使用した場合シーリング部周辺の汚染や接着性への悪影響を及ぼすことがない。

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP5059267 (A)

Also published as:

Publication date: 1993-03-09

JP3155035 (B2)

Inventor(s): WATABE TAKASHI; YAMAMOTO HIROTSUGU; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **international:** C08L71/02; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/02

- **European:**

Application number: JP19910250200 19910904

Priority number(s): JP19910250200 19910904

Abstract of JP 5059267 (A)

PURPOSE: To obtain a curable composition lowered in viscosity without lowering its flexibility.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. polyoxypropylene polymer containing 2.4 hydrolyzable silicon groups on the average per molecular chain and having a molecular weight of 30000 and its polymer is mixed with 30 pts.wt. low-molecular compound containing 0.5 to below 1.5 hydrolyzable silicon groups, having a molecular weight of 2200-3200 and having a main chain comprising a polyether. Because it contains lowly migrating additives, it does not cause staining around the sealed part and does not adversely affect adhesiveness when it is used as a sealing agent or the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

* NOTICES *

JPPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As opposed to polymer (I) of hydrolytic silicon group content of the molecular weights 8000-50000 which averages to a chain and has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and its polymer 100 weight section, A room-temperature-curing nature constituent which contains one to 200 weight section for low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content whose with a molecular weight of less than 300 to 8000 which averages to a chain and has less than 0.5 to 1.5 hydrolytic silicon group main chain is polyether.

[Claim 2] A room-temperature-curing nature constituent of claim 1 whose main chain of polymer (I) is polyether intrinsically.

[Claim 3] A room-temperature-curing nature constituent of claim 1 in which a hydrolytic silicon group of polymer (I) and low-molecular-weight-compound (II) is shown with a following general formula.



(In the inside R of a formula, a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20 or unsubstituted is shown, X shows a hydrolytic silicon group, and a shows 1, 2, or 3.)

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the room-temperature-curing nature constituent hardened under hygroscopic-surface-moisture existence.

[0002]

[Description of the Prior Art] The method of making harden various kinds of compounds which have an end hydrolytic silicon group until now, and using it for a sealing material, adhesives, etc. is known well, and is a useful method industrially.

[0003] The compound especially whose main chain is polyether among such compounds is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds pliability also at low temperature comparatively and uses for a sealing material, adhesives, etc., it is provided with the desirable characteristic.

[0004] As resin of such hygroscopic-surface-moisture hardenability, resin of the hygroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group is put on the end indicated to JP,3-7252,A, JP,3-47825,A, etc. In the compound which has a hydrolytic basis at such the end, although the pliability of a hardened material increases, the viscosity of resin will become high and workability will get remarkably bad, so that the molecular weight is generally large.

[0005] If the molecular weight of such a compound is small, viscosity will become low, but a hardened material will be a thing inferior to pliability. In order to consider it as hyposisosity, maintaining the pliability of a hardened material until now, various kinds of plasticizers have been used.

[0006] As such plasticizer, aromatic carboxylic acid ester, aliphatic-carboxylic-acid ester species, glycol ester, phosphoric ester, an epoxy plasticizer, a chlorinated paraffin, etc. are used. However, since these plasticizers are translatable, when it is used for a sealing agent etc., there is a fault of having contamination of the ceiling part circumference and an adverse effect to an adhesive property.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the viscosity of the resin composition could be reduced to resin of the hygroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group, without reducing the pliability, and as a result of examining the very low additive agent of translatability moreover, it resulted in this invention.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Namely, polymer (I) of hydrolytic silicon group content of the molecular weights 8000-50000 which averages to a chain and has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and its polymer 100 weight section are received. A room-temperature-curing nature constituent which contains one to 200 weight section for low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content whose with a molecular weight of less than 300 to 8000 which averages to a chain and has less than 0.5 to 1.5 hydrolytic silicon group main chain is polyether is provided.

[0009] Polymer (I) of hydrolytic silicon group content used by this invention is a compound which averages to a chain, has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and is hardened at a bottom room temperature of hygroscopic-surface-moisture existence of the molecular weights 8000-50000, and it is preferred that especially a main chain consists of polyether intrinsically.

[0010] Polymer (I) of hydrolytic silicon group content of this invention is obtained by introducing an

end hydrolytic silicon group by a suitable method for a compound known as polyether and polyol of terminal hydroxyl groups.

[0011] Such a polymer is proposed by JP,3-47825,A, JP,3-72527,A, JP,3-79627,A, JP,46-30711,B, JP,45-38319,B, JP,46-17533,B, etc., for example.

[0012] Polymer (I) of hydrolytic silicon group content introduces a hydrolytic silicon group into an end of a polyether compound which has a functional group so that it may state below, and is manufactured.

[0013] A polyether compound An alkaline metal catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, A thing of a hydroxyl group end which makes monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxy group under existence of catalysts, such as metalloporphyrin, and manufactures is preferred. As for a functional group number of a polyether compound, two or more are preferred, and 2 or 3 is especially preferred.

[0014] As a polyether compound, a polyoxyethylene, polyoxybutylene, polyoxyhexylene, polyoxyhexylene, polyoxytetramethylene, and these copolymer are specifically raised.

[0015] Especially desirable polyether compounds are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol. When using for following (1) or a method of (4), a polyether compound of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monoacar, can also be used.

[0016] As a hydrolytic silicon group of this invention, what is necessary is just a silicon group in which hydrolysis and crosslinking reaction occur with hygroscopic surface moisture, and a hydrolytic silicon group generally known can be used.

[0017] For example, a silyl group expressed with a general formula (A) is good.

- SiX_nR_{3-a} ... (A)

[0018] The inside R of a formula is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, and is a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, and a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, a propyl group, etc. especially preferably.

[0019] X is a hydrolytic basis, for example, there are a halogen atom, an alkoxyl group, an amino group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETOKISHI mate group, an acid-amide group, a hydride group, etc.

[0020] As for a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. The desirable hydrolytic basis can illustrate a with a carbon number of four or less lower alkoxyl group especially a methoxy group and an ethoxy basis, a propoxy group, a propenyl group, etc. is 1, 2, or 3 and it is preferred that it is especially 2 or 3.

[0021] Although a method in particular of introduction to a polyether compound of a silyl group shown by a general formula (A) is not limited, it can be introduced, for example by the following methods.

[0022](1) A method to which a hydroxyl compound expressed with an end of a polyether compound which has a functional group by a general formula (B) that an olefin group was introduced is made to react.

HSiX_aR_{3-a} ... (B)

(the same as the above the inside R, X, and a of a formula)

[0023] As a method of introducing an olefin group here, A compound which has an unsaturation group and a functional group is made to react to terminal hydroxyl groups of a polyether compound. How to combine by ether bond, ester bond, urethane bond, carbonate combination, etc., Or when polymerizing alkylene oxide, a method of introducing an olefin group into a side chain, etc. are mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0024](2) A method to which a compound expressed with an end of a polyether compound which has a functional group by a general formula (C) is made to react.

R_{3-a}-SiX⁻R¹NCO ... (C)

(It is the same as the above the inside R, X, and a of a formula.) R¹ is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-17.

[0025](3) A method to which W basis of a silicon compound expressed with a general formula (D) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene

diisocyanate, react to an end of a polyether compound which has a functional group and considering it as an isocyanate group end.

[0026] $R_3-a-SiX-a-R^1W \dots (D)$

(The inside R of a formula, R^1 , X, and a are the same as the above.) W is a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulphydryl group, and the active hydrogen containing group amino-group (the 1st class or the 2nd class) – Selected.

[0027](4) A method which introduces an olefin group into an end of a polyether compound which has a functional group and to which the olefin group and a sulphydryl group of a silicon compound expressed with a general formula (D) whose W is a sulphydryl group in a chain of polymer (I) of hydrolytic silicon

group content — 1.5–8 — it is preferred that it is especially 1.6–4.

[0029] As polymer (I) of hydrolytic silicon group content of this invention, an organic polymer of the molecular weights 8000–50000 can be used. It becomes what has elongation of a hardened material low especially when a molecular weight of this organic polymer has a molecular weight lower than 8000, and when a molecular weight is 50000 or more, workability gets remarkably bad for hyperviscosity. But desirable molecular weights are 10000–40000.

[0030] In this invention, to polymer (I) of the above-mentioned hydrolytic silicon group content, it averages to a chain, and has less than 0.5 to 1.5 hydrolytic silicon group, and a main chain uses low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content which is polyether as a reactant, adhesiveness-reducing agent and a plasticizer of non-translatability.

[0031] As a process of low-molecular-weight-compound (II) of such hydrolytic silicon group content, ring opening polymerization of alkylene oxide is performed using an initiator of one organic functions, and it is considered as a polyether monoar, and manufactures after that by a method of changing a hydroxyl group into a hydrolytic silicon group by a method of aforementioned (1) – (4) etc.

[0032] This polyether monoar uses aliphatic series of the carbon numbers 1–20, alicycle fellows and aromatic alcohol, a thialcohol, secondary amine, carboxylic acid, etc. as an initiator — the above — by a publicly known method, ring opening polymerization of the alkylene oxide is carried out, and it is obtained.

[0033] A polyether monoar which manufactured as an initiator a monoar which has unsaturation groups, such as allyl alcohol, when introducing a hydrolytic silicon group by the above (1) and a method of (4) may be used. In this case, that terminal hydroxyl groups may be changed into an inertness organic group by a method of making it react to a benzoyl chloride etc.

[0034] A hydrolytic cardinal number in low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content used by this invention is averaged in a chain, and is 0.5 to less than 1.5, and especially 0.5–1.2 are preferred.

[0035] As a molecular weight of low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content used by this invention, 300 to less than 8000 are preferred. When a molecular weight of this compound is 8000 or more, since an effect as an adhesiveness-reducing agent becomes low, it is not desirable. Especially 300–6000 are preferred. But desirable molecular weights are 2000–4000.

[0036] In this invention, 1–200 weight-section use of low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content is carried out to polymer (I) 100 weight section of hydrolytic silicon group content. One to 30 weight section is especially preferably preferred one to 100 weight section.

[0037] In a constituent of this invention, if necessary to publicly known various curing catalysts, a bulking agent, and an additive agent can, a plasticizer etc. can be included.

[0038] As a curing catalyst, various kinds of metalated carboxylate, acetylacetonato complex, acetobasic acid esthetic rate complex, various kinds of acid, and base substances can be used. Specifically, metal salt, such as octyl acid tin, lead octylate, a dialkyl tin dicarboxylic acid salt, dibutyltin bisacetylacetone, organic amine, etc. are raised. They can be used, these catalysts being able to be independent or using them together.

[0039] A curing agent like fumes silica, sedimentation nature silica, a silicic anhydride, hydrous silicic acid, and carbon black as a bulking agent, Calcium carbonate, magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, Bulking agents, such as talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, hydrogenation castor oil, and a melt balloon, asbestos, glass fiber, and a fibrous filler like a filament can be used.

[0040] As a plasticizer, phthalic ester, dioctyl adipates, such as dioctyl phthalate, dibutyl phthalate,

and butylbenzyl phthalate, Glucohol ester species, such as aliphatic-carboxylic-acid ester, pentaerythritol ester, such as succinic acid isododecyl, dibutyl sebacate, and butyl oleate; Trioctyl phosphate, Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate; epoxy plasticizer; chlorinated paraffins, such as epoxidized soybean oil and epoxy stearamide benzyl, etc. can be independent, or can use it with two or more sorts of mixtures.

[0041] As an additive agent, adhesion grant agents, such as phenol resin and an epoxy resin, paints, various kinds of antiaging agents, an ultraviolet ray absorbent, etc. are raised. Especially a room-temperature-curing nature resin composition of this invention can be used as an object for elastic sealant, and an object for adhesives.

[0042]

[Example] Although the example of this invention is raised to below, it is not limited to these. [Reference example 1] Make propylene oxide react under composite metal cyanide complex catalyst existence by a method given in JP-3-72527-A by using 2-ethylhexanol as an initiator, and a polyoxypolypropylene monoar is manufactured. Subsequently, after making the allyl chloride react to terminal hydroxyl groups and introducing an unsaturation group, methyl dimethoxysilane was made to react, a main chain is polyoxypolypropylene and the additive agent A of the molecular weight 3200 which has a methyl dimethoxy silyl propyl group was compounded as an end group. The viscosity of the additive agent A was 620 cps at 25 **.

[0043] [Reference example 2] Ring opening polymerization of the bottom propylene oxide of existence of a composite metal cyanide complex catalyst is carried out by using 2-ethylhexanol as an initiator, Considered it as the polyoxypolypropylene monoar of the molecular weight 3000, it was made to react to the methyl dimethoxy silyl propyliscyanate of equimolar to this monoar further, and the additive agent B was compounded. The viscosity of the additive agent B was 750 cps at 25 **.

[0044] [Reference example 3] Ring opening polymerization of the propylene oxide was carried out by having used allyl alcohol as the initiator, and it was considered as the polyoxypolypropylene monoar of one end allyloxy group content of the molecular weight 2000, and was made to react to a hydroxyl group and the benzoyl chloride of equimolar under triethylamine existence continuously. The reaction mixture was diluted with 5-times the amount hexane, and was rinsed, except for the triethylamine hydrochloride, hexane was distilled off and one end acquired the monoallyl object of the benzyloxy group. Next, with the conventional method, it was made to react to methyl dimethoxysilane by having made chloroplatinic acid into the catalyst, the allyl group was changed into the methyl dimethoxy silyl propyl group, and the additive agent C of the molecular weight 2200 was compounded. The viscosity of the additive agent C was 700 cps at 25 **.

[0045] [Examples 1–3] glycerin. An initiator Carry out and the bottom propylene oxide of existence of a composite metal cyanide complex catalyst. As opposed to silyl group content polyoxypolypropylene polyether compound 100 weight section of the molecular weight 30000 which introduced an average of 2.4 methyl dimethoxy silyl propyl groups per molecule into the end of the polyoxypolypropylene triol produced by making react. Phenolic antioxidant 1 weight section is added as dibutyltin dilaurate 1 weight section and an additive agent by making the additive agents A–C into 30 weight sections and a curing catalyst, It was considered as the uniform mixture and the weight change (rate of weight loss) when the viscosity before hardening, the physical properties (a 50% modulus, breaking strength, elongation) after hardening, and a hardened material were dipped in the solvent was measured.

[0046] [Comparative examples 4–5] The same examination as Examples 1–3 was performed in Examples 1–3 about the thing containing dioctyl phthalate (DOP) as the thing which does not contain an additive agent instead of and an additive agent. [the additive agents A–C] The obtained result is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

| | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加剤 | A | B | C | なし | DOP |
| 粘度 (cps, 25°C) | 25000 | 27000 | 26500 | 37000 | 21000 |
| モジュラス (kg/cm ²) ^{†1} | 0.78 | 0.81 | 0.84 | 1.50 | 0.75 |
| 接着強度 (kg/cm ²) ^{†1} | 4.2 | 4.5 | 4.8 | 6.2 | 4.8 |
| 伸び (%) ^{†1} | 580 | 560 | 520 | 400 | 620 |
| 重量減少率(%) ^{†2} | 8 | 10 | 10 | 6 | 28 |

1 : 2 mm厚シート物性 (JIS 3号ダンペリ)
2 : 粘化物1.0 gをテトラヒドロフラン100 cm³に25°C
で2~4時間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、真空中で
乾燥した時の試験前の重量と比較した重量減少率を示す。

[0048]

[Effect of the Invention]The viscosity of a resin composition can be reduced without reducing the pliability by this invention to resin of the hygroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group. And since the additive agent used by this invention has very low translatability, when the constituent of this invention is used for a sealing agent etc., it has neither contamination of the ceiling part circumference, nor an adverse effect to an adhesive property.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette]Printing of amendment by the regulation of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section classification]The 3rd classification of the part III gate

[Publication date]August 24, Heisei 11 (1999)

[Publication No.]JP,5-59267,A

[Date of Publication]March 9, Heisei 5 (1993)

[Annual volume number]Publication of patent applications 5-593

[Application number]Japanese Patent Application No. 3-250200

[International Patent Classification]International Patent Classification (6th Edition)

c08L 71/02 LQE

[F]

c08L 71/02 LQE

[Written amendment]

[Filing date]August 27, Heisei 10

[Amendment 1]

[Document to be Amended]Specification

[Item(s) to be Amended]Whole sentence

[Method of Amendment]Change

[Proposed Amendment]

[Title of the Invention]Hardenability constituent

[Claim(s)]

[Claim 1]As opposed to polymer (I) of with an or more 8000 molecular weight [or less 50000] hydrolytic silicon group content which averages in a molecule and has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and its polymer 100 weight section, A room-temperature-curing nature constituent containing one to low-molecular-weight-compound (II)200 weight section of hydrolytic silicon group content whose with an or more 300 molecular weight [less than 8000] which averages in a molecule and has hydrolytic or more 0.5 less than 1.5 silicon group main chain is polyether is provided.

[0009]Means for Solving the Problem]Namely, polymer (I) of with an or more 8000 molecular weight [or less 50000] hydrolytic silicon group content which averages in a molecule and has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and its polymer 100 weight section are received, A room-temperature-curing nature constituent containing one to low-molecular-weight-compound (II)200 weight section of hydrolytic silicon group content whose with an or more 300 molecular weight [less than 8000] which averages in a molecule and has hydrolytic or more 0.5 less than 1.5 silicon group main chain is polyether is provided.

[0010]Polymer (I) of hydrolytic silicon group content used by this invention is a compound which averages in a molecule, has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and is hardened at a bottom room temperature of hydroscopic-surface-moisture existence of the molecular weights 8000-50000, and it is preferred that especially a main chain consists of polyether intrinsically.

[0011]Such a polymer is proposed by JP,3-47825,A, JP,3-79627,A, JP,46-30711,B, JP,45-36319,B, JP,46-17533,B, etc., for example.

[0012]Polymer (I) of hydrolytic silicon group content introduces a hydrolytic silicon group into an end of a polyether compound which has a functional group so that it may state below, and is manufactured.

[0013]A polyether compound An alkaline metal catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, A thing of a hydroxyl group end which makes monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of catalysts, such as a metalloporphyrin catalyst, and manufacturers is preferred. As for a functional group number of a polyether compound, two or more are preferred, and 2 or 3 is especially preferred.

[0014]As a polyether compound, a polyoxypropylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, polyoxy tetramethylene, and these copolymer are specifically mentioned.

[0015]Especially desirable polyether compounds are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol. When using for following (1) or a method of (4), a polyether compound of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monoar, can also be used.

[0016]As a hydrolytic silicon group in this invention, what is necessary is just a silicon group in which

compounds which have a hydrolytic silicon group, and using it for a sealing material, adhesives, etc. is known well, and is a useful method industrially.

[0003]The compound especially whose main chain is polyether among such compounds is liquefied at a room temperature, and when a hardened material holds pliability also at low temperature comparatively and uses for a sealing material, adhesives, etc., it is provided with the desirable characteristic.

[0004]As a compound of such hydroscopic-surface-moisture hardenability, the compound of the hydroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group is mentioned to the end indicated to JP,3-72527,A, JP,3-47825,A, etc.in the compound which has a hydrolytic silicon group at such the end, although the pliability of a hardened material increases, the viscosity of a compound will become high and workability will get remarkably bad, so that the molecular weight is generally large.

[0005]If the molecular weight of such a compound is small, viscosity will become low, but a hardened material becomes a thing inferior to pliability. In order to consider it as hypoviscosity, maintaining the pliability of a hardened material until now, various kinds of plasticizers have been used.

[0006]As such a plasticizer, aromatic carboxylic acid ester, aliphatic-carboxylic-acid ester species, glycol ester, phosphoric ester, an epoxy plasticizer, a chlorinated paraffin, etc. are used. However, since these plasticizers are translatable, when it is used for a sealing material etc., there is a fault of having contamination of the ceiling part circumference and an adverse effect to an adhesive property.

[0007] [Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, without reducing the pliability to the compound of the hydroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group, the viscosity of the constituent containing a compound could be reduced, and as a result of examining the very low additive agent of translatability moreover, it resulted in this invention.

[0008] [Means for Solving the Problem]Namely, polymer (I) of with an or more 8000 molecular weight [or less 50000] hydrolytic silicon group content which averages in a molecule and has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and its polymer 100 weight section are received, A room-temperature-curing nature constituent containing one to low-molecular-weight-compound (II)200 weight section of hydrolytic silicon group content whose with an or more 300 molecular weight [less than 8000] which averages in a molecule and has hydrolytic or more 0.5 less than 1.5 silicon group main chain is polyether is provided.

[0009]Polymer (I) of hydrolytic silicon group content used by this invention is a compound which averages in a molecule, has 1.5 or more hydrolytic silicon groups, and is hardened at a bottom room temperature of hydroscopic-surface-moisture existence of the molecular weights 8000-50000, and it is preferred that especially a main chain consists of polyether intrinsically.

[0010]Polymer (I) of hydrolytic silicon group content of this invention is obtained by introducing a hydrolytic silicon group into an end by a suitable method for polyether and a compound known as polyol in addition to this of terminal hydroxyl groups.

[0011]Such a polymer is proposed by JP,3-47825,A, JP,3-79627,A, JP,46-30711,B, JP,45-36319,B, JP,46-17533,B, etc., for example.

[0012]Polymer (I) of hydrolytic silicon group content introduces a hydrolytic silicon group into an end of a polyether compound which has a functional group so that it may state below, and is manufactured.

[0013]A polyether compound An alkaline metal catalyst, a composite metal cyanide complex catalyst, A thing of a hydroxyl group end which makes monoepoxide, such as alkylene oxide, etc. react to initiators, such as a hydroxy compound which has at least one hydroxyl group under existence of catalysts, such as a metalloporphyrin catalyst, and manufacturers is preferred. As for a functional group number of a polyether compound, two or more are preferred, and 2 or 3 is especially preferred.

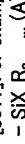
[0014]As a polyether compound, a polyoxypropylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, polyoxy tetramethylene, and these copolymer are specifically mentioned.

[0015]Especially desirable polyether compounds are polyoxypropylene diol and polyoxypropylene triol. When using for following (1) or a method of (4), a polyether compound of olefin ends, such as an allyl end polyoxypropylene monoar, can also be used.

[0016]As a hydrolytic silicon group in this invention, what is necessary is just a silicon group in which

hydrolysis and crosslinking reaction occur with hygroscopic surface moisture, and a hydrolytic silicon group generally known can be used.

[0017]For example, a silicon group expressed with a general formula (A) is good.



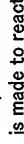
[0018]The inside R of a formula is a univalent organic group substitution of the carbon numbers 1~20, or unsubstituted, and is with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, and a fluoro alkyl group preferably. They are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, etc. especially preferably.

[0019]X is a hydrolytic basis, for example, there are a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an aminoxy group, a KETO(KISHI) mate group, etc.

[0020]As for a carbon number of a hydrolytic basis which has a carbon atom among these, six or less are preferred, and four especially or less are preferred. The desirable hydrolytic basis can illustrate a with a carbon number of four or less lower alkoxy group especially a methoxy group and an ethoxy basis, a propoxy group, a propenylxy group, etc. a is 1, 2, or 3 and it is preferred that it is especially 2 or 3.

[0021]Although a method in particular of introduction to a polyether compound of a silicon group expressed with a general formula (A) is not limited, it can be introduced, for example by the following methods.

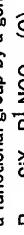
[0022](1) A method to which a silicon hydride compound expressed with an end of a polyether compound which has a functional group by a general formula (B) that an olefin group was introduced is made to react.



(the same as the above the inside R, X, and a of a formula)

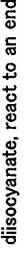
[0023]As a method of introducing an olefin group here, A compound which has an unsaturation group and a functional group is made to react to terminal hydroxyl groups of a polyether compound. How to combine by ether bond, ester bond, urethane bond, carbonate combination, etc. Or when polymerizing alkylene oxide, a method of introducing an olefin group into a side chain, etc. are mentioned by adding and carrying out copolymerization of the olefin group content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether.

[0024](2) A method to which a compound expressed with an end of a polyether compound which has a functional group by a general formula (C) is made to react.



(It is the same as the above the inside R, X, and a of a formula.) R¹ is a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1~17.

[0025](3) A method to which W basis of a silicon compound expressed with a general formula (D) to this isocyanate group is made to react after making polyisocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, react to an end of a polyether compound which has a functional group and considering it as an isocyanate group end.



(The inside R of a formula, R¹, X, and a are the same as the above.) Active hydrogen containing group as which W was chosen from a hydroxyl group, a carboxyl group, a sulphydryl group, and an amino group (the 1st class or the 2nd class).

[0027](4) A method which introduces an olefin group into an end of a polyether compound which has a functional group and to which the olefin group and a sulphydryl group of a silicon compound expressed with a general formula (D) whose W is a sulphydryl group are made to react.

[0028]Averaging the number of hydrolytic silicon groups in a molecule of polymer (I) of hydrolytic silicon group content — 1.5~8 — it is preferred that it is especially 1.6~4.

[0029]As polymer (I) of hydrolytic silicon group content in this invention, a with an or more 8000 molecular weight [or less 50000] organic polymer is used. It becomes what has elongation of a hardened material low especially when a molecular weight of this organic polymer has a molecular weight lower than 8000, and when a molecular weight is 50000 ***, workability gets remarkably bad for hyperviscosity. The most desirable molecular weight is 40000 or less [10000 or more].

[0030]In this invention, to polymer (I) of the above-mentioned hydrolytic silicon group content, it

averages in a molecule, and has less than 0.5 to 1.5 hydrolytic silicon group, and a main chain uses low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content which is polyether as a reactant adhesiveness-reducing agent and a plasticizer of non-translatability.

[0031]As a process of low-molecular-weight-compound (II) of such hydrolytic silicon group content, ring opening polymerization of alkylene oxide is performed using an initiator of one organic functions, and it is considered as a polyether mono-ooar, and manufactures after that by a method of changing a hydroxyl group into a hydrolytic silicon group by a method of aforementioned (1) ~ (4) etc.

[0032]this polyether mono-ooar uses aliphatic series of the carbon numbers 1~20, alicycle等等, aromatic alcohol, a thialcohol, secondary amine, carboxylic acid etc. as an initiator — the above — by a publicly known method, ring opening polymerization of the alkylene oxide is carried out, and it is obtained.

[0033]When introducing a hydrolytic silicon group by the above (1) and a method of (4), a polyether mono-ooar which manufactured as an initiator a mono-ooar which has unsaturation groups, such as allyl alcohol, may be used, in this case, that terminal hydroxyl groups may be changed into an inertness organic group by a method of making it react to a benzoyl chloride etc.

[0034]A hydrolytic cardinal number in low molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content used by this invention is averaged in a molecule, and is less than [0.5 or more] 1.5, and 1.2 especially or less [0.5 or more] are preferred.

[0035]As a molecular weight of low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content used by this invention, less than [300 or more] 8000 are preferred. When a molecular weight of this compound is 8000 or more, since an effect as an adhesiveness-reducing agent becomes low, it is not desirable. 6000 especially or less [300 or more] are preferred. The most desirable molecular weight is 4000 or less [2000 or more].

[0036]In this invention, 1~200 weight-section use of low-molecular-weight-compound (II) of hydrolytic silicon group content is carried out to polymer (I) 100 weight section of hydrolytic silicon group content. It is one to 80 weight section especially preferably one to 100 weight section preferably.

[0037]In a constituent of this invention, if necessary to publicly known various curing catalysts, a bulking agent, and an additive agent pan, a plasticizer etc. can be included.

[0038]As a curing catalyst, various kinds of metal carboxylate, acetylacetone complex, acetoacetic acid esthetic rate complex, various kinds of acid, and base substances can be used. Specifically, metal salt, such as oxylic acid tin, lead octylate, a dialkyl tin dicarboxylic acid salt, and dibutyltin bisacetylacetone, organic amine, etc. are mentioned. These catalysts are independent, or can be used together and used.

[0039]As a bulking agent, fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic anhydride, hydrinous silicic acid, a bulking agent like carbon black, calcium carbonate, magnesium carbonate, Bulking agents, phosphate, Phosphoric ester, such as succinic acid isodecyl, dibutyl sebacate, and butyl oleate; Triethyl phosphite, such as epoxidized soybean oil and epoxy phosphate; epoxy plasticizer; chlorinated paraffins, such as diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, bentonite, organic bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, hydrogenation castor oil, and a milt balloon, asbestos, glass fiber, and a fibrous filler like a filament can be used.

[0040]As a plasticizer, phthalic phthalate, dibutyl phthalate, and butylbenzyl phthalate. Glucolol ester species, such as aliphatic-carboxylic-acid ester, pentaerythritol ester, such as succinic acid isodecyl, dibutyl sebacate, and butyl oleate; Triethyl phosphite, Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate; epoxy plasticizer; chlorinated paraffins, such as epoxidized soybean oil and epoxy phosphate; epoxy resin, paints, various kinds of antiaging agents, an ultraviolet ray absorbent, etc. are mentioned. Especially a room-temperature-curing nature resin composition of this invention can be used as an object for elastic sealant, and an object for adhesives.

[0041]Although the reference example (Examples 1~3) of this invention, an example (Examples 4~6), and a comparative example (Examples 7~8) are given to below, it is not limited to these.

[Example 1] Make propylene oxide react under composite metal cyanide complex catalyst existence by a method given in JP-3-752527,A by using 2-ethylhexanol as an initiator, and a polyoxypropylene mono-ooar is manufactured. Subsequently, after making the allyl chloride react to terminal hydroxyl groups and introducing an unsaturation group, methyl dimethoxysilane was made to react, a main

chain is polyoxypropylene and the additive agent A of the molecular weight 3200 which has a methyl dimethoxy silyl propyl group as an end group was compounded. The viscosity of the additive agent A was 620cP at 25 **.

[0043] [Example 2] Ring opening polymerization of the bottom propylene oxide of existence of a composite metal cyanide complex catalyst is carried out by using 2-ethylhexanol as an initiator, Considered it as the polyoxypropylene monoar of the molecular weight 3000, it was made to react to the methyl dimethoxy silyl propylisocyanate of equimolar to this monoar further, and the additive agent B was compounded. The viscosity of the additive agent B was 750cP at 25 **.

[0044] [Example 3] Ring opening polymerization of the propylene oxide was carried out by having used allyl alcohol as the initiator, and it was considered as the polyoxypropylene monoar of one end allyloxy group content of the molecular weight 2000, and was made to react to a hydroxyl group and the benzoyl chloride of equimolar under triethylamine existence continuously. The reaction mixture was diluted with 5-times the amount hexane, and was rinsed, except for the triethylamine hydrochloride, hexane was distilled off and one end obtained the compound whose end of another side is an allyl group with the benzoyloxy group. Next, with the conventional method, it was made to react to methyl dimethoxysilane by having made chloroplatinic acid into the catalyst, the allyl group was changed into the methyl dimethoxy silyl propyl group, and the additive agent C of the molecular weight 2200 was compounded. The viscosity of the additive agent C was 700cP at 25 **.

[0045] [Examples 4-6] glycerin. An initiator. Carry out and the bottom propylene oxide of existence of a composite metal cyanide complex catalyst. As opposed to silicon group content polyoxypropylene polyester compound 100 weight section of the molecular weight 30000 which introduced an average of 2.4 methyl dimethoxy silyl propyl group per molecule into the end of the polyoxypropylene triol produced by making react. Phenolic antioxidant 1 weight section is added as dibutyltin dilaurate 1 weight section and an additive agent by making the additive agent A - C of each into 30 weight sections and a curing catalyst, It was considered as the uniform mixture and the weight change (rate of weight loss) when the viscosity before hardening, the physical properties (a 50% modulus, breaking strength, elongation) after hardening, and a hardened material were dipped in the solvent was measured.

[0046] [Examples 7-8] The same examination as Examples 4-6 was performed in Examples 4-6 about what contains diethyl phthalate (DOP) as the thing which does not contain an additive agent instead of and an additive agent. [additive agent A-C] The obtained result is shown in Table 1.

[0047]
[Table 1]

| | 例4 | 例5 | 例6 | 例7 | 例8 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 添加剤 | A | B | C | なし | DOP |
| 粘度 (cP, 25℃) | 25000 | 27000 | 26500 | 37000 | 24000 |
| モジュラス (kg/cm²)*1 | 0.78 | 0.81 | 0.84 | 1.50 | 0.75 |
| 破断強度 (kg/cm²)*1 | 4.2 | 4.5 | 4.8 | 6.2 | 4.8 |
| 伸び(%) *1 | 580 | 560 | 520 | 400 | 620 |
| 重量減少率(%) *2 | 8 | 10 | 10 | 6 | 28 |
| # 1 : 2mm厚シート物性 (JIS 3号ダンペル) | | | | | |
| # 2 : 硬化物 10 g をテトラヒドロフラン100cm³に25℃で 24時間攪拌しながら浸漬し、取り出した後、減圧下で乾燥した 時の重量と試験前の重量とを比較したときの重量減少率を示す。 | | | | | |

[0048]

[Effect of the Invention]The viscosity of the constituent containing a compound can be reduced without reducing the pliability by this invention to the compound of the hygroscopic-surface-moisture hardenability which has a hydrolytic silicon group. And since the additive agent used by this invention has very low translatability, when the constituent of this invention is used for a sealing agent etc., it has neither contamination of the ceiling part circumference, nor an adverse effect to an adhesive property.

[Translation done.]